

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SAEKI, Norio
9th floor, Taka-ai Building
15-2, Nihonbashi 3-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-0027
Japan

RECEIVED

03.12.08

KJ57649B
SAEKI & PARTNERS

Date of mailing (day/month/year) 03 December 2003 (03.12.03)	
Applicant's or agent's file reference KJ57649B	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP03/12677	International filing date (day/month/year) 02 October 2003 (02.10.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 03 October 2002 (03.10.02)
Applicant NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 Octo 2002 (03.10.02)	2002-290802	JP	27 Nove 2003 (27.11.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Authorized officer

Farid ABBOU

Telephone No. (41-22) 338 8169

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTG 01 APR 2005

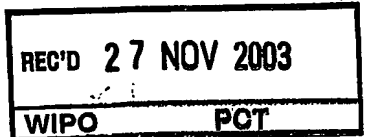
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 0 8 0 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 9 0 8 0 2]

出 願 人 日 本 化 薬 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

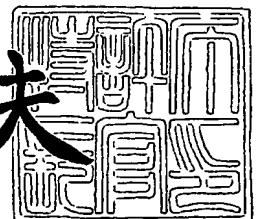


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 NKS2479
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市上落合 6 - 8 - 2 2

【氏名】 川田 義浩

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市本郷町 2 3 1 - 5

【氏名】 梅山 智江

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光半導体封止用エポキシ樹脂組成物

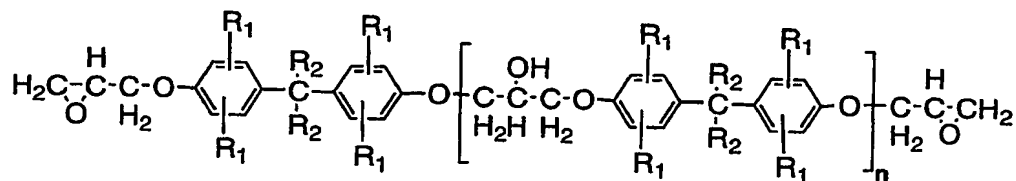
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記式 (1) で表されるビスフェノール型エポキシ樹脂であつて、 n が 0、1 または 2 の内、任意の一種以上の構造体を合計で 10 重量%以上となる割合で含有するビスフェノール型エポキシ樹脂、

(B) 環状テルペン化合物 1 分子にフェノール類を 2 分子付加させてなるテルペン骨格含有多価フェノール硬化剤、

(C) 硬化促進剤を必須成分として含有する光半導体用エポキシ樹脂組成物。

【化 1】



(1)

(式中、 R_1 は水素原子、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、ハロゲン原子を示し、互いに同一又は異なってもよい。 R_2 は水素原子、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した基またはフェニル基を示し、互いに同一又は異なってもよい。 n は整数を示す。)

【請求項 2】 成分 (A) 以外のエポキシ樹脂を含み、全エポキシ樹脂中の前記式 (1) の n が 0、1 または 2 である化合物の合計含有割合が、10 重量%以上である請求項 1 記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 成分 (A) 以外のエポキシ樹脂がビスフェノール骨格含有フェノールノボラック樹脂である請求項 2 記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 成分 (A) がビスフェノール A 型及びまたはビスフェノール F 型エポキシ樹脂である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 テルペン骨格含有多価フェノール硬化剤が 2 官能型である請求項 1

～4のいずれか一項に記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物で封止された光半導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、吸湿後の耐半田性に優れた光半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

オプトエレクトロニクス部品の封止において、高信頼性を必要とする部品についてはガラスを用いて気密封止する方式が一般に広く採用されている。しかし、汎用品の封止に関しては、気密封止は組立コストが高い、生産性が低いという点で、経済性の高い樹脂封止が採用されてきている。樹脂封止には一般的にエポキシ樹脂が使用され、その硬化剤としては透明性を考慮して酸無水物を用いたエポキシ樹脂組成物が使用されている。しかし、酸無水物を用いたエポキシ樹脂組成物は、酸無水物とエポキシ基の反応により生じたエステル基が加水分解されるため接着性と透明性が低下するという欠点を有している。

一方、エステル結合を含まないフェノール化合物を硬化剤として用いたエポキシ樹脂組成物は、耐湿後の透明性を維持するには酸無水物より有利である。しかし、近年の半田溶融温度の上昇により、吸湿後の半田リフローによる樹脂とリードフレームとの接着面に剥離が生じるという新たな問題が注目され始めた。特にAgメッキリードフレームでは、フェノール化合物、酸無水物を硬化剤として用いたエポキシ樹脂組成物でも未だ満足いく物が得られていない。

こうした従来の技術の欠点を補うエポキシ樹脂組成物として、テルペン骨格含有多価フェノールを硬化剤として使用したエポキシ樹脂組成物が提案されている(特許文献1参照)。

【0003】

【特許文献1】

特開 2001-2758 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、吸湿後の耐半田リフロー性、作業性、生産性に優れる光半導体用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

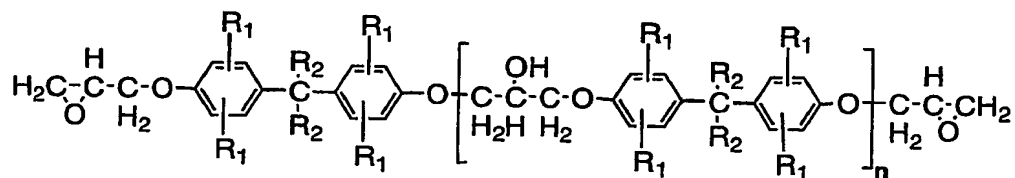
本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、上記問題点を満足させる光半導体用エポキシ樹脂組成物が得られることを見出したものである。即ち本発明は (1) (A) 下記式 (1) で表されるビスフェノール型エポキシ樹脂であって、n が 0、1 または 2 の内、任意の一種以上の構造体を合計で 10 重量%以上となる割合で含有するビスフェノール型エポキシ樹脂、

(B) 環状テルペン化合物 1 分子にフェノール類を 2 分子付加させてなるテルペン骨格含有多価フェノール硬化剤、

(C) 硬化促進剤を必須成分として含有する光半導体用エポキシ樹脂組成物、

【0006】

【化 2】



(1)

【0007】

(式中、R₁ は水素原子、C₁～C₈ のアルキル基、ハロゲン原子を示し、互いに同一又は異なってもよい。R₂ は水素原子、C₁～C₅ のアルキル基、C₁～C₅ のアルキル基でその水素原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した基またはフェニル基を示し、互いに同一又は異なってもよい。n は整数を示す。)

(2) 成分 (A) 以外のエポキシ樹脂を含み、全エポキシ樹脂中の前記式 (1)

の n が 0、1 または 2 である化合物の含有割合が、10 重量%以上である上記（

1）記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

（3）成分（A）以外のエポキシ樹脂がビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂である上記（2）記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

（4）成分（A）がビスフェノール A 型及びまたはビスフェノール F 型エポキシ樹脂である上記（1）～（3）のいずれか一項に記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物、

（5）テルペン骨格含有多価フェノール硬化剤が 2 官能型である上記（1）～（4）のいずれか一項に記載の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

（6）上記（1）～（5）のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物で封止された光半導体に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられるエポキシ樹脂（A）は、上記式（1）で示されるビスフェノール型エポキシ樹脂であって、 n が 0、1、2 の内、任意の一種以上の構造体を 10 重量%以上、好ましくは 15 重量%以上含有する。このようなエポキシ樹脂は例えば東都化成（株）や三井化学（株）製のエポキシ樹脂が市場より入手可能である。以後、 n が 0、1、2 の構造体を 0 核体、1 核体、2 核体と記述する。

【0009】

ビスフェノール型エポキシ樹脂は、通常、前記式（1）の n が 0～20 程度の異なった分子が多数混在しているため、本発明においては使用するエポキシ樹脂中の 0 核体、1 核体、2 核体の含有割合を知る必要があり、その方法として GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）分析が有効である。

分析条件例を示す。

GPC 測定条件例

shodex KF-803（2本）+kf-802.5（2本）

溶解溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

流速: 1 ml / 分

検出光源: UV (254 nm)

上記分析条件例以外にも該エポキシ樹脂の含有量が分析可能であれば上記条件にこだわる必要は無い。

【0010】

式(1)において、 R_1 として水素原子以外の基または原子としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖状または枝分かれ状の炭素数1～8のアルキル基、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。

【0011】

式(1)において、 R_2 として水素原子以外の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖状または枝分かれ状の炭素数1～5のアルキル基やこれらアルキル基の水素原子の一部または全部を塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換アルキル基等が挙げられる。

【0012】

式(1)において複数存在する R_1 はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよいが、全てが水素原子またはメチル基であるものが好ましい。また、式(1)において複数存在する R_2 はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよいが、全てが水素原子、メチル基またはエチル基であるものが好ましい。下表に R_1 と R_2 の好ましい組み合わせにつき例示する。

【0013】

【表1】

R_1	R_2
H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	フェニル
H	フェニル
H	H

【0014】

本発明において、式(1)のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ビスフェノールAP型エポキシ樹脂またはビスフェノールAB型エポキシ樹脂が好ましく、それぞれ単独でまたは任意の割合で混合して使用することができる。

また、本発明では、(A)成分以外にも、本発明の効果の妨げにならない範囲内で、他のエポキシ樹脂を組み合わせて用いることが出来る。他のエポキシ樹脂の具体例としては、ポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が上げられる。ポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂が挙げられ、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラッ

ク樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物が挙げられ、脂環式エポキシ樹脂としては3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-シクロヘキシルカルボキシレート等シクロヘキサン等の脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂としては1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、キシリレングリコール誘導体等の多価アルコールのグリシジルエーテル類、複素環式エポキシ樹脂としてはイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂としてはヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸類からなるエポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂としてはアニリン、トリイジン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン誘導体、ジアミノメチルベンゼン誘導体等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としてはブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。これらエポキシ樹脂の使用にあたっては特に制限はないが、透明性の観点から着色性の少ないものがより好ましい。通常ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェニルフェノール、テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、2, 6-ジtert-ブチルヒドロキノン、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類のグリシジル化物である多官能エポキシ樹脂、フェノール、クレゾール類、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ナフトール

類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-シクロヘキシルカルボキシレート等のシクロヘキサン骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、1, 6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのグリシジルエーテル類、トリグリシジリソシアヌレート、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジリエステルが用いられ、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂が好ましい。更に、これらエポキシ樹脂は耐熱性付与等必要に応じ1種又は2種以上の混合物として併用することが出来る。

これら他のエポキシ樹脂は、成分(A)のエポキシ樹脂と任意の割合で混合して使用することができるが、リードフレームとの接着性を考慮すると全エポキシ樹脂中に、式(1)の0、1、2核体の合計含有割合が10重量%以上、好ましくは15重量%以上となる割合で使用する。

【0015】

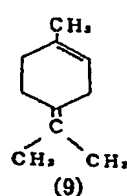
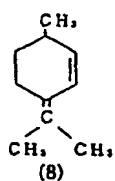
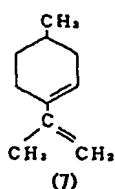
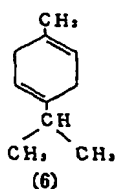
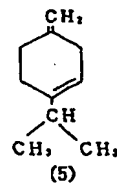
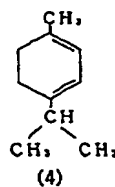
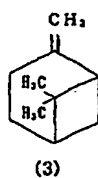
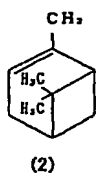
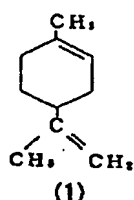
本発明において用いられる硬化剤は、分子中に環状テルペン骨格とフェノール性水酸基を有する化合物であれば特に制限はない。具体的には、例えば日本特許2572293号に詳細に記載されているように、環状テルペン化合物とフェノール類とを反応させて、環状テルペン化合物1分子にフェノール類が約2分子の割合で付加させてなる環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物を使用することができる。

【0016】

ここで環状テルペン化合物としては、リモネン(下記式(1))、リモネンの光学異性体であるジペンテン、 α 型ピネン(下記式(2))、 β 型ピネン(下記式(3))、 α 型テルピネン(下記式(4))、 β 型テルピネン(下記式(5))、 γ 型テルピネン(下記式(6))、3, 8型メタンジエン(下記式(7))、2, 4型メタンジエン(下記式(8))、テルピノーレン(下記式(9))等の化合物が挙げられる。

【0017】

【化3】



【0018】

環状テルペン化合物に付加させるフェノール類としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*o*-*tert*-ブチルフェノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、2, 5-ジエチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、*p*-ハイドロキノン、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、2, 5-ジ-*tert*-ブチル *p*-ハイドロキノン、*o*-アリルフェノール、2, 6-ジアリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-3-メチルフェノール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*o*-ブロモフェノール、*m*-ブロモフェノール、2-クロロ-3-メチルフェノール、2, 6-ジクロロフェノール等が挙げられる。

【0019】

更に好ましくはフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、2-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール、レゾルシノール、*p*-ハイドロキノン、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、2, 5-ジ-*tert*-ブチル *p*-ハイドロキノン、*o*-アリルフェノール、2, 6-ジアリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-3-メチ

ルフェノールであり、特に好ましくは、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、レゾルシノール、*o*-アリルフェノール、2, 6-ジアリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-3-メチルフェノールである。

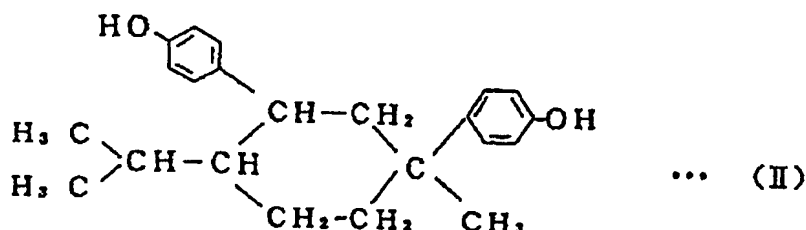
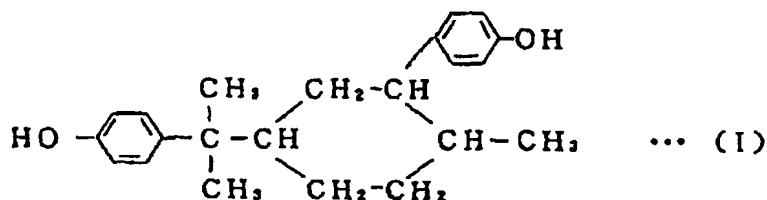
【0020】

反応は、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、三フッ化ホウ素等の酸触媒の存在下で行い、通常は、芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類等の溶媒が使用される。

こうして得られた環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物は、リモネンとフェノールを反応させた化合物を例にとると下記式 (I) と式 (II) の化合物の混合物であると推定され、構造の特定は困難である。

【0021】

【化4】



【0022】

また、更に得られた環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物とアルデヒド類及びケトン類からなる群から選ばれる1種以上とを縮合反応させて高分子量化した化合物も硬化剤として使用することができる。ここで使用できるアルデヒド類又はケトン類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、アセトン、シクロ

ヘキサノン等が挙げられる。

本発明において環状テルペン骨格含有多価フェノール化合物は、2官能型であるものが好ましい。

【0023】

また、本発明で用いられる硬化剤（B）以外にも、物性の妨げにならない範囲内で、他の硬化剤を組み合わせる用いることが出来る。他の硬化剤としては、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。

フェノール系硬化剤としては例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、ジメチル-4, 4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂等が挙げられる。

このうち、着色、耐熱性の観点から、パラクレゾールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂等のノボラック樹脂が好ましい。

【0024】

酸無水物系硬化剤の具体例としては、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレンジリコール無水トリメリット酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸無水物が挙げられる。これら他の硬化剤を使用する場合、全硬化在中の (B) 成分の含有割合は、通常 30 重量%以上、好ましくは 50 重量%以上、特に好ましくは 75 重量%以上である。

これらの硬化剤のエポキシ樹脂に対する使用割合はエポキシ当量 1 に対し 0.5 ~ 1.3 当量の範囲であり、好ましくは 0.8 ~ 1.2 当量の範囲であり、更に好ましくは 0.9 ~ 1.1 当量の範囲である。

【0025】

本発明で用いられる促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル, 4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の 2:3 付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、

ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1, 8-ジアザビシクロ (5. 4. 0) ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのフェノール類、前記多価カルボン酸類、又はホスフィン酸類との塩類、テトラブチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド等のアンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類、2, 4, 6-トリスアミノメチルフェノール等のフェノール類、アミンアダクト、及びこれら硬化剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化促進剤等が挙げられる。これら硬化促進剤の種類と量は、例えば透明性、硬化速度、作業条件といった得られる透明樹脂組成物に要求される特性によって適宜選択される。

【0026】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、目的に応じ着色剤、カップリング剤、レベリング剤、滑剤等を適宜添加することが出来る。着色剤としては特に制限はなく、フタロシアニン、アゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバンtron、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン系の各種有機系色素、酸化チタン、硫酸鉛、クロムエロー、ジンクエロー、クロムバーミリオン、弁殻、コバルト紫、紺青、群青、カーボンブラック、クロムグリーン、酸化クロム、コバルトグリーン等の無機顔料が挙げられる。

【0027】

レベリング剤としてはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリレート類からなる分子量4000~12000のオリゴマー類、エポキシ化大豆脂肪酸、エポキシ化アビエチルアルコール、水添ひまし油、チタン系カップリング剤等が挙げられる。滑剤としてはパラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素系滑剤、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸系滑剤、ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の高級脂肪酸アミド系滑剤、硬化ひまし油、ブチルステアレート、エチレングリコールモノステ

アレート、ペンタエリスリトール（モノー，ジー，トリー，又はテトラー）ステアレート等の高級脂肪酸エステル系滑剤、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロール等のアルコール系滑剤、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リシノール酸、ナフテン酸等のマグネシウム、カルシウム、カドニウム、バリウム、亜鉛、鉛等の金属塩である金属石鹸類、カルナウバロウ、カンデリラロウ、密ロウ、モンタンロウ等の天然ワックス類が挙げられる。

【0028】

カップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N-(β -アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等のチタン系カップリング剤、Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデカノイル)ベンゼンスルホンイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(エチレンジアミノエチル)ジルコネート、ネオアルコキシトリス(m-アミノフェニル)ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等のジルコニウム、或いはアルミニウム系カッ

プリング剤が挙げられるが好ましくはシリコン系カップリング剤である。カップリング剤を使用する事により耐湿信頼性が優れ、吸湿後の接着強度の低下が少ない硬化物が得られる。

【0029】

本発明のエポキシ樹脂組成物を調製するには、(A)成分及び必要により他のエポキシ樹脂、(B)成分及び必要により他の硬化剤、促進剤並びに必要によりカップリング剤、着色剤及びレベリング剤等の配合成分を、配合成分が固形の場合はヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等の配合機を用いて混合後、ニーダー、エクストルuder、加熱ロールを用いて80～120℃で混練し冷却後、粉碎して粉末状として本発明のエポキシ樹脂組成物が得られる。一方、配合成分が液状の場合はプラネタリーミキサー等を用いて均一に分散して本発明のエポキシ樹脂組成物とする。こうして得られた本発明のエポキシ樹脂組成物が固形の場合は低圧トランスファー成型機等の成型機で成形後、又液状の場合は型に注型、或いはデイスペンス後、100～200℃に加熱して硬化させ本発明の光半導体素子とする。

【0030】

本発明の半導体素子は前記の本発明のエポキシ樹脂組成物で封止された受光素子や発光素子等の光半導体であり、半導体装置としては、例えばDIP（デュアルインラインパッケージ）、QFP（クワッドフラットパッケージ）、BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）、SOP（スモールアウトラインパッケージ）、TSOP（シンスモールアウトラインパッケージ）、TQFP（シンクワッドフラットパッケージ）等が挙げられる。

【0031】

【実施例】

実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみの限定されるものではない。実施例、比較例において「部」は重量部を意味する。

【0032】

本発明で用いた原料は下記のものである。

エポキシ樹脂 1: YD-012 (東都化成 (株) 製/ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 / $n = 0, 1, 2$ 核体の合計含有率 24 重量%)

エポキシ樹脂 2: YD-904 (東都化成 (株) 製/ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 / $n = 0, 1, 2$ 核体の合計含有率 13 重量%)

エポキシ樹脂 3: NC-3000 (日本化薬 (株) 製/ビフェニル骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂 4: EOCN-104S (日本化薬 (株) 製/オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂)

硬化剤 1: テルペン骨格含有 2 官能フェノール硬化剤 (フェノール当量 158 g / eq)

硬化剤 2: テルペン骨格含有ノボラック型多官能フェノール硬化剤 (フェノール当量 174 g / eq)

硬化剤 3: ビスフェノールノボラック硬化剤 (フェノール当量 118 g / eq)

促進剤: トリフェニルホスフィン

【0033】

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3

下記表 1 に示した組成物 (数値は「部」) を 12 PIN SOP 銅製リードフレーム Ag 無光沢メッキした模擬リードフレームに低圧トランスファーを用い、金型温度 150℃、脱型時間 5 分、ポストキュア 150℃×1 時間の条件で模擬素子を作成した。

これらの素子を用いて、(a) 吸湿無し、(b) 30℃×70% RH の条件下 48 時間放置後の各条件での元、所定温度の半田浴に 30 秒浸漬し樹脂とリードフレームの剥離面積率を光学顕微鏡により観察した。結果を表 1 に示す。

【0034】

【表 2】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂1	100	50		50		
エポキシ樹脂2		50	100		100	
エポキシ樹脂3				50		
エポキシ樹脂4						100
硬化剤1	14.1	12.1	10	41		73
硬化剤2	5.2	4.2				
硬化剤3	3.5	2.8	5		12.6	
TPP	2	2	2	2	2	2
0.1,2核体合計含有率	24%	18.5%	13%	12%	13%	0%
耐半田性評価結果						
<吸湿なし>						
260℃	○	○	○	○	×	○
270℃	○	○	○	○	×	○
<30℃×70%×48hr処理後>						
260℃	○	○	△	△	×	×
270℃	○	○	△	△	×	×

【0035】

注) 表1中耐半田性の評価は、素子数5個でのリードフレーム平均剥離面積率につき下記の基準で評価した結果を示した。

0～30%剥離：○

30～60%剥離：△

60%～90%剥離：×

90%以上：×

【0036】

【発明の効果】

本発明により表1の試験結果から明らかなように、吸湿後の耐半田リフロー性、作業性、生産性に優れる光半導体用エポキシ樹脂組成物が得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

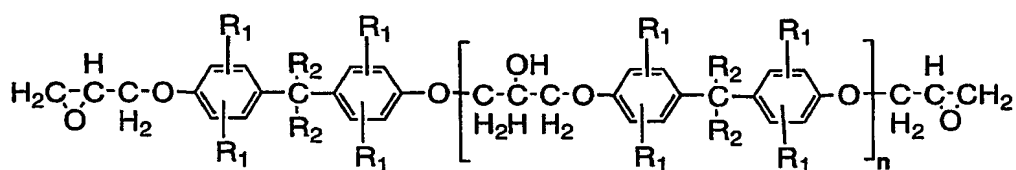
【課題】 本発明は、吸湿後の耐半田リフロー性、作業性、生産性に優れる光半導体用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A) 下記式 (1) において 0 ~ 2 核体の含有割合が 10 重量%以上であるビスフェノール型エポキシ樹脂、

(B) 環状テルペン化合物 1 分子にフェノール類を 2 分子付加させてなるテルペン骨格含有多価フェノール硬化剤、

(C) 硬化促進剤を必須成分として含有する光半導体用エポキシ樹脂組成物。

【化 1】



(1)

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-290802
受付番号	50201488895
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年10月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月 3日

次頁無

特願 2002-290802

出願人履歴情報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名

日本化薬株式会社